

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ (ЖИДКОСТЬ - ПАР) ТЕМПЕРАТУР БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА С ЦИКЛОГЕКСАНОМ, БЕНЗОЛОМ И ГЕПТАНОМ

© 2006 А.Г. Назмутдинов, В.С. Саркисова, Е.В. Алекина, В.Н. Степанов

Самарский государственный технический университет

В целях развития комплексного подхода к разделению сложных смесей органических соединений экспериментально определены критические (жидкость-пар) температуры бинарных смесей метилэтилкетона с циклогексаном, бензолом, гептаном. Выполнен анализ прогностических возможностей расчетных методов.

Сведения о критических свойствах органических веществ и их смесей имеют большое теоретическое и практическое значение.

Для разработки оптимальной технологии разделения смесей и растворов органических веществ необходимы достоверные сведения о равновесии жидкость-пар. Для оценки свойств растворов методами, основанными на принципе соответственных состояний, необходимы критические параметры этих растворов. Существующие методы прогнозирования критических свойств имеют существенные ограничения. Массив экспериментальных данных даже для индивидуальных органических веществ недостаточно обширен, не говоря о смесях. Поэтому для тестирования существующих методов прогноза критических свойств смесей и совершенствования методов на данном этапе важно накопление экспериментальных сведений

по рассматриваемому свойству.

Выбор объектов исследования обусловлен широким использованием веществ в химической промышленности и других сферах деятельности общества. Кетоны с углеводородами различных классов образуют растворы с положительным отклонением от идеальной модели раствора, причем это отклонение варьируется в широком диапазоне. Система кетон - углеводород во многих случаях образует азеотропную смесь.

Анализ литературных сведений показал, что в настоящее время база данных по критическим температурам интересующих нас смесей весьма ограничена. При этом не удается выделить какой-либо ряд веществ достаточный для понимания сути взаимосвязей свойств растворов со строением молекул компонентов, составляющих эти растворы. А та информация, которая представлена сочетани-

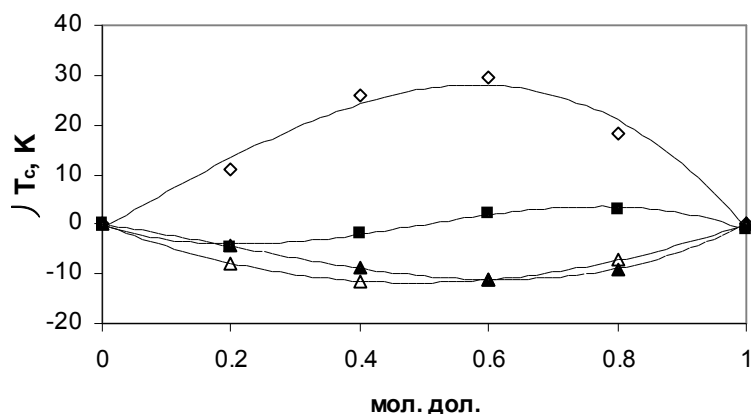


Рис. 1. Избыточные критические температуры смесей:

◇ - ацетон – этан; □ - ацетон – пропан; ▲ - ацетон – гептан; △ - МЭК – гексан

ем ацетона с этаном, пропаном и гептаном, а также метилэтилкетона (МЭК) с гексаном [1] и иллюстрируется рис. 1, свидетельствует о сложности этих взаимосвязей.

$$T_c = T_{c,m} - (X_1 T_{c,1} + X_2 T_{c,2}),$$

где $T_{c,m}$ – критическая температура смеси, $T_{c,1}$, $T_{c,2}$, X_1 и X_2 – критические температуры и мольные доли компонентов смеси.

Действительно, степень отклонения критической температуры от линейной зависимости меняется в максимуме от +30 К для системы ацетон – этан, до -12 К для смеси ацетона с гептаном. При этом избыточная критическая температура системы ацетон – пропан, являющейся промежуточной в этом ряду, характеризуется двумя экстремумами с разными знаками. Переход от системы ацетон – гептан к системе МЭК – гексан практически повторяет и глубину, и знак $DT_{c,m}$.

В подобной ситуации совершенно очевидна необходимость целенаправленного

пополнения базы данных по критическим температурам смесей, в качестве которых нами избраны системы МЭК – бензол, МЭК – циклогексан, МЭК – гептан.

Экспериментальная часть

Критические (жидкость-пар) температуры определены ампульным методом по исчезновению мениска – при нагревании и появлению мениска – при охлаждении. Схема установки приведена на рис. 2.

Для проведения эксперимента использовали коммерческие препараты, имеющие кондицию х.ч. (для хроматографии).

Процедура эксперимента состояла в следующем. Исследуемое индивидуальное вещество или смесь вводились в ампулу из термостойкого стекла (пирекс) с внутренним диаметром 4 мм и длиной 75 мм. Степень заполнения ампулы соответствовала исчезновению и появлению мениска в средней трети ампу-

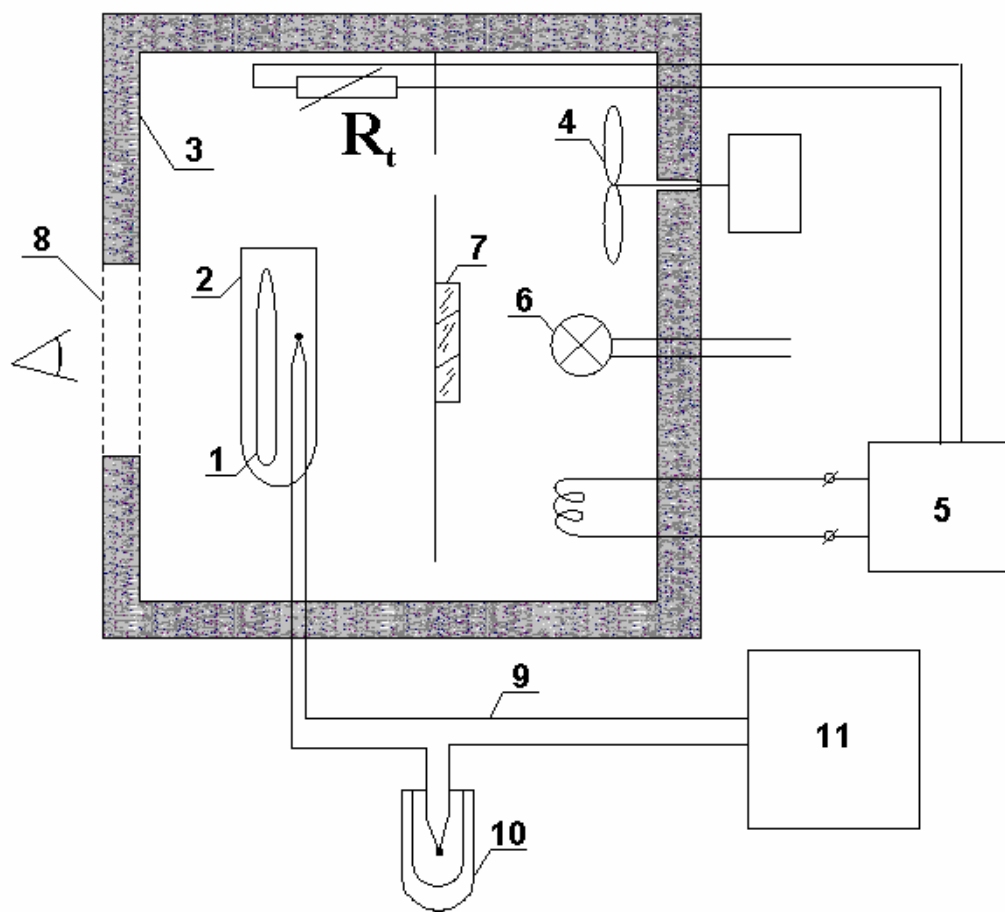


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения критической температуры:

1 – ампула, 2 – термометрическая ячейка, 3 – термостат, 4 – вентилятор, 5 – блок регулирования температуры, 6 – лампа накаливания, 7 – экран, 8 – смотровая щель, 9 – термопара, 10 – сосуд Дьюара, 11 – потенциометр, R_t – термометр сопротивления

лы. Образец в ампуле охлаждали до 255 К для предотвращения потерь вещества при запаивании. Это особенно важно при исследовании свойств смесей, поскольку состав смеси определялся по соотношению масс веществ, а непропорциональный унос соединений при запаивании ампулы неизбежно искажал бы состав смеси. Охлажденную ампулу запаивали. Контроль массы до и после пайки осуществлялся на аналитических весах ВРЛ-200, различие масс не превышало 0,4 мг.

Ампулу с образцом 1 помещали в термометрическую ячейку 2, представляющую собой патрон из термостойкого стекла, покрытый алюминиевой фольгой за исключением смотровой щели. Для нагрева образца использовали воздушный термостат 3 детектора по теплопроводности от газового хроматографа Цвет-100, позволяющий с высокой скоростью достигать предкритической температуры и поддерживать температуру с точностью 0,2 К. Для уменьшения градиента температур в термостате, последний снабжен мощным вентилятором 4. Регулирование температуры проводили с помощью электронного блока 5, датчиком температуры служит платиновый термометр сопротивления R_t . В области критического состояния нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью $\leq 0,5$ К в минуту.

Для наблюдения за поведением образца в термостате установлена лампа накаливания 6. Лампа отделена от зоны термостатирования двойным экраном 7 из слюды и матового кварца, чтобы уменьшить влияние на образец теплового излучения. Наблюдение за процессами в ампуле проводили через смотровую щель в корпусе термостата 8, защищенную экраном из органического стекла в целях безопасности и для уменьшения тепловых потерь.

Температуру измеряли хромель-копелевым термоэлектрическим термометром (ТХК) 9, горячий спай которого помещали в термометрическую ячейку вблизи ампулы, а холодный спай термостатировали в сосуде Дьюара 10 при 273,15 К. Термо э.д.с. ТХК измеряли компенсационным методом потенциометром постоянного тока Р 4833 11, класс

точности 0,05. Термопара откалибрована по температурам плавления реперных веществ, погрешность измерения $\leq 0,5$ К.

Все препараты до эксперимента имели чистоту более 99,9 % масс. Измерения критической температуры смесей выполнены в полном диапазоне составов. Качество препаратов контролировали до и после эксперимента газохроматографическим методом. Результаты анализа свидетельствуют о высокой термической стабильности всех веществ. Концентрация бензола и гептана после эксперимента сохранилась неизменной, у циклогексана степень распада не превышала 0,1% масс., максимальная степень распада МЭК не превышала 1,2% масс.

Анализ проводили на программно-аппаратном комплексе "Кристалл-2000М" с программным обеспечением "Хроматэк-Аналитик" версия 2.2, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, и кварцевой капиллярной колонкой ($50 \times 0,00025$ м) с привитой неподвижной фазой OV-101.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные для смесей МЭК-циклогексан, МЭК-гептан, МЭК-бензол приведены в табл. 1, 2. Критические температуры представляют среднее значение 3-5 определений, отклонение единичных измерений каждого состава от среднего не превышает 0,5 К.

Анализ полученных результатов показывает, что для изученных смесей степень отклонения критической температуры от линейной зависимости существенным образом зависит от природы углеводорода. Если для системы МЭК-бензол максимальное отклонение составляет -2 К, то переход к системе МЭК-циклогексан сопровождается изменением $\Delta T_{c,m}$ до -12 К (рис. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от систем ацетон-этан (пропан) (рис. 1), где принципиально различен вид $T_{c,m} = f(X)$, системы МЭК-циклогексан и МЭК-гексан показали практически полную идентичность зависимостей $T_{c,m}$ от состава смесей (рис. 3)

Таблица 1. Критические температуры смесей МЭК-циклогексан и МЭК-гептан

МЭК, г	ЦГ, г	X ₁ , мол. доли	T _c ,K	МЭК, г	Гептан, г	X ₁ , мол. доли	T _c ,K
		0,0000	555,3			0,0000	540,8
0,0271	0,2976	0,0961	548,5	0,0216	0,2836	0,0957	538,2
0,0353	0,2278	0,1532	545,7	0,0272	0,2856	0,1169	538,6
0,0760	0,2178	0,2894	539,0	0,0330	0,2476	0,1563	538,0
0,0869	0,2110	0,3246	538,8	0,0608	0,2333	0,2659	534,4
0,1022	0,1805	0,3979	538,3	0,0899	0,1806	0,4089	530,0
0,1418	0,1436	0,5355	533,5	0,1307	0,1451	0,5559	528,0
0,1443	0,1391	0,5477	534,3	0,1032	0,1009	0,5870	529,0
0,2475	0,0911	0,7602	534,0	0,1614	0,1189	0,6535	527,9
0,2223	0,0792	0,7661	532,9	0,1766	0,0657	0,7888	530,1
0,3055	0,0898	0,7988	534,2	0,2434	0,0452	0,8821	533,8
0,2561	0,0592	0,8347	536,6	0,2440	0,0178	0,9501	536,0
0,3011	0,0416	0,8942	535,5	0,2707	0,0157	0,9599	535,2
0,2804	0,0258	0,9269	536,5			1,0000	536,8
		1,0000	536,8				

Таблица 2. Критические температуры смеси МЭК-бензол

МЭК, г	Бензол, г	X ₁ , мол. доли	T _c ,K	МЭК, г	Бензол, г	X ₁ , мол. доли	T _c ,K
		0,0000	562,4	0,1913	0,1149	0,6433	543,6
0,0359	0,2973	0,1157	558,4	0,1963	0,0645	0,7673	541,7
0,0821	0,2243	0,2839	552,5	0,2388	0,0418	0,8609	539,9
0,1324	0,1599	0,4729	547,9	0,2569	0,0133	0,9544	536,0
0,1541	0,1328	0,5569	546,0			1,0000	536,8

Важным, на наш взгляд, является и то обстоятельство, что увеличение размеров молекулы n-алкана (при переходе от C₆ до C₇) в смеси с МЭК приводит к заметному изменению рассматриваемого свойства, в то время, как увеличение молекулы кетона (при переходе от ацетона к метилэтилкетону) в смеси с гептаном, практически не влияет на характер зависимостей и глубину экстремума для $\Delta T_{c,m}$ (рис. 1, 3).

Уровень $\Delta T_{c,m}$ согласуется со степенью отклонения бинарной системы от модели идеально раствора [2]. Однако характер зависимостей избыточных свойств напрямую связан с уровнем внутренней энергии в системе. Так, снижение энергии системы при переходе от критической температуры к нормальной температуре кипения смеси приводит не только к смещению относительно друг друга экстре-

мов для $\Delta T_{c,m}$ и $\Delta T_{b,m}$ [2], но и различному соотношению их глубины (рис. 4 и 5).

Таким образом, для смесей аналогичных рассматриваемым в данной работе, следует констатировать факт невозможности прямого перенесения закономерностей, наблюдаемых для системы жидкость-пар в области относительно низких температур, на критическое состояние вещества. Об этом свидетельствует и существенное расхождение экспериментальных $T_{c,m}$ с оценками критических температур смесей, выполненными по аналогии с индивидуальными соединениями [3, 4] с опорой на нормальную температуру кипения (рис. 4 и 5).

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы), РНП.2.1.1.1198.

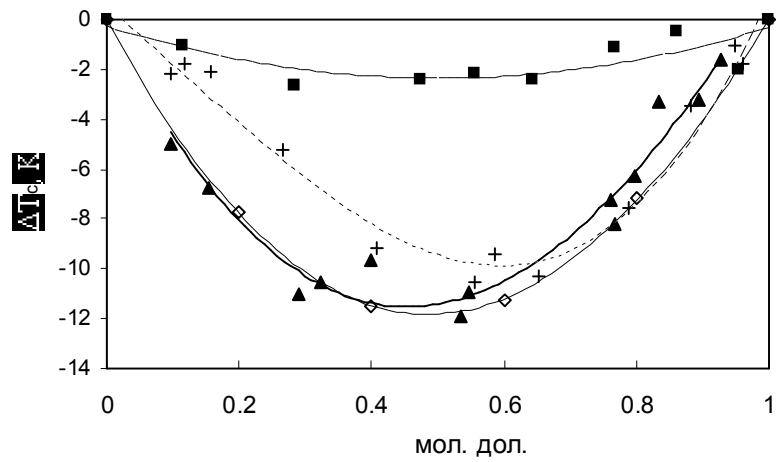


Рис. 3. Избыточные критические температуры смесей:
 - МЭК – бензол; \diamond - МЭК – циклогексан; + МЭК – гептан; \blacktriangle - МЭК – гексан [1]

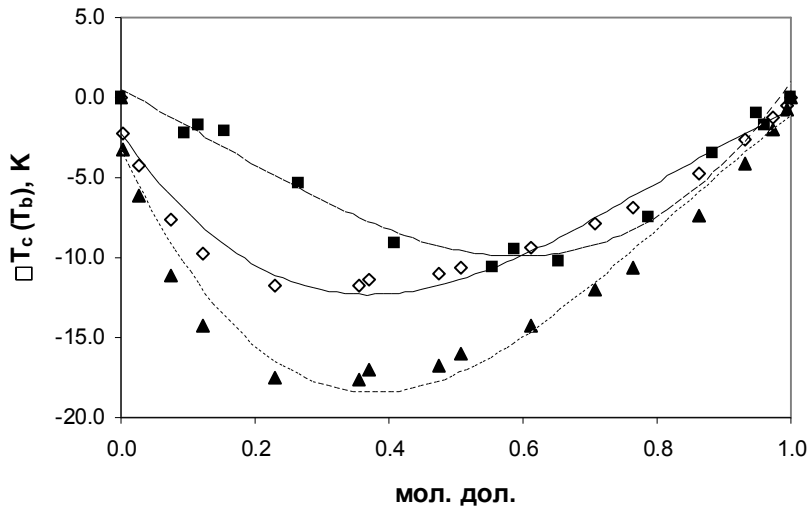


Рис. 4. Избыточные значения параметров в системе МЭК – гептан:
 - T_c ; \diamond - T_b ; \blacktriangle - T_c , рассчитанные методом Лидерсена.

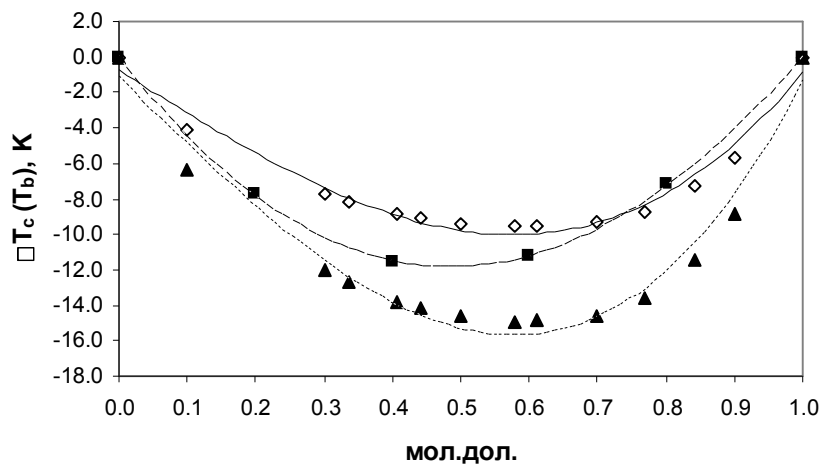


Рис. 5. Избыточные значения параметров в системе МЭК – гексан:
 - T_c ; \diamond - T_b ; \blacktriangle - T_c , рассчитанные методом Лидерсена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lide D.R., Kehiaian H.V.* CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press. 2000.
2. *В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров.* Равновесие между жидкостью и паром, книга 2. Л.: Наука, 1966.
3. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.*, Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
4. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.*, The properties of gases and liquids, 5th ed., New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill. 2001.

STUDY OF THE CRITICAL (VAPOUR-LIQUID) TEMPERATURES FOR BINARY MIXTURES CONTAINING METHYLETHYLKETONE+CYCLOHEXANE (BENZENE, HEPTANE)

© 2006 A.G. Nazmutdinov, V.S. Sarkisova, E.V. Alekina, V.N. Stepanov

Samara State Technical University

To develop the complex approach to complex mixtures of organic compounds separation the critical (vapour-liquid) temperatures of binary mixtures containing methylethylketone+cyclohexane (benzene, heptane) were experimentally obtained. The predictive abilities analysis for some methods of calculation was made.